Aula 7

GRUPO DO NITROGÊNIO (GRUPO 15) E GRUPO DO OXIGÊNIO (GRUPO 16)

META

Identificar as propriedades dos elementos dos grupos 15 e 16 da tabela periódica e de seus compostos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer as propriedades dos elementos dos grupos do boro e do carbono;
obtenção do oxigênio e as propriedades oxidantes do oxigênio;
obenção e identificação do peróxido de hidrogênio; e
estudar as propriedades e estabolidade do peróxido de hidrogênio.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos acerca de estrutura atômica e configuração eletrônica; e
propriedades periódicas dos elementos.

Nitrogênio líquido (Fonte: http://lh4.ggpht.com).

INTRODUÇÃO

Da mesma forma que o restante do bloco *p*, os elementos situados no início dos Grupos 15/V e 16/VI, nitrogênio e oxigênio, diferem significativamente de seus congêneres. Os números de coordenação são muito menores em seus compostos e eles são os únicos membros do grupo a existir como moléculas diatômicas sob condições normais. As propriedades químicas do nitrogênio, do fósforo e do enxofre são intricadas, pois esses elementos possuem uma ampla gama de estados de oxidação. Entretanto, suas reações são fortemente influenciadas pelos fatores cinéticos. Uma boa estratégia para o domínio das propriedades químicas dos elementos é conhecer as estruturas das espécies importantes de cada estado de oxidação e as tendências termodinâmicas gerais para suas reações de oxirredução.

Tubo de oxigênio (Fonte: http://images.quebarato.com.br).

Os grupos do nitrogênio (Grupo 15/V) e do oxigênio (Grupo 16/VI) da tabela periódica contêm alguns dos elementos mais importantes para a geologia, a vida e a indústria. Entretanto, os elementos mais pesados dos grupos são muito menos abundantes dos que os elementos mais leves; eles encontram-se na fronteira de estabilidade nuclear. Realmente, o bismuto (Z= 83), pertencente ao grupo 15, é o elemento mais pesado a possuir isótopos estáveis. O isótopo mais comum de seu vizinho mais pesado, o elemento do grupo 16, o polônio (Z= 84), ^{210}Po, é um emissor de partículas com uma meia-vida de 138 dias.

PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS

Os membros do grupo do nitrogênio algumas vezes são referidos no coletivo como os pnictídeos, mas esse nome não é amplamente usado e nem sancionado oficialmente. Os átomos dos elementos desse grupo têm configurações dos elétrons de valência $ns^2\ np^3$.

Os elementos do grupo do oxigênio (Grupo 16/VI), são frequentemente, e oficialmente, chamados de calcogênios. O nome tem origem no termo grego para bronze e refere-se à associação do enxofre e seus congêneres com o cobre. À medida que nos deslocamos para a direita da tabela periódica, os elementos tornam-se cada vez mais não-metálicos. O polônio caracteriza-se melhor como um metalóide. A configuração eletrônica de valência dos átomos de todos os elementos no grupo é $ns^2\ np^4$, de modo que esses átomos precisam somente de mais dois elétrons para completar a camada de valência (Figura 1).

Figura 1: Elementos dos grupos do nitrogênio (15/V) e do oxigênio (16/VI) (Fonte: Bibliografia 2).

Todos os elementos dos dois grupos, com exceção do nitrogênio e do oxigênio, são sólidos sob condições normais e geralmente o **caráter metálico** aumenta para baixo no grupo. Entretanto, a tendência não é tão clara, porque de fato as condutividades elétricas dos elementos mais pesados decrescem do arsênio para o bismuto (Figura 2).

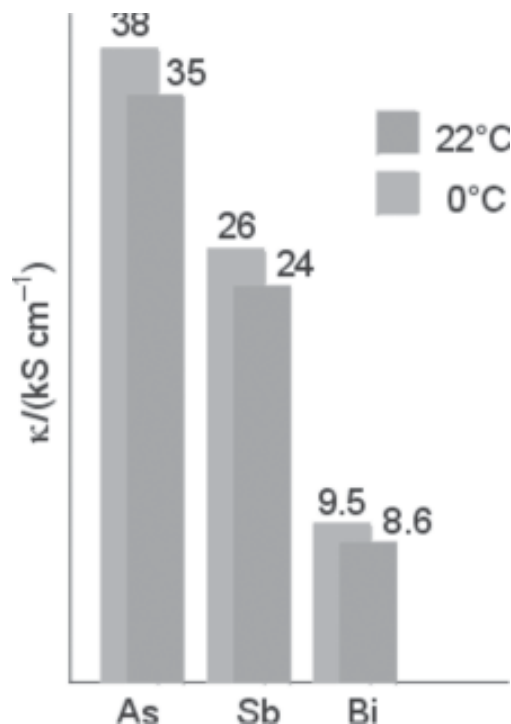



Figura 2: Condutividades elétricas dos elementos mais pesados do Grupo 15/V e sua variação com a temperatura (Fonte: Bibliografia 2).

Além de suas propriedades físicas distintas, o nitrogênio e o oxigênio são quimicamente diferentes dos outros membros dos grupos. Em primeiro lugar, eles estão entre os elementos mais eletronegativos da tabela periódica e são significativamente mais eletronegativos do que seus congêneres. Embora o oxigênio nunca atinja o estado de oxidação máximo do grupo de +6, o nitrogênio, levemente menos eletronegativo, atinge o máximo para o seu grupo +5, mas somente sob condições oxidantes mais fortes do que o necessário para os seus congêneres alcançarem esse estado. Os raios pequenos dos átomos de N e O e a ausência de orbitais *d* acessíveis também contribuem para seu caráter químico distinto. Assim, o nitrogênio e o oxigênio raramente possuem números de coordenação maiores do que 4 nos compostos moleculares simples, mas com seus congêneres mais pesados frequentemente atingem números de coordenação de 5 e 6, como no PCl_5, AsF_6^- e SeF_6 (compostos conhecidos como de **compostos de valência expandida**).

ALÓTROPOS DE OXIGÊNIO

O oxigênio está prontamente disponível como O_2 na atmosfera e é obtido em grande escala pela destilação do ar líquido. O oxigênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre livre e representa 23% da massa da atmosfera; sendo mais reativo do que o nitrogênio. A combustão de todos os organismos vivos em oxigênio é termodinamicamente espontânea. Entretanto, não nos incendiamos nas temperaturas normais porque a combustão tem alta energia de ativação.

O oxigênio é um gás incolor, insípido e inodoro, formados por moléculas de O_2. O gás se condensa em um líquido azul pálido a -183 ^oC. Embora o O_2 tenha um número par de elétrons, dois deles não estão emparelhados, o que torna a molécula paramagnética. Em outras palavras, ela se comporta como um pequeno íma e é atraída pelos campos magnéticos.

O outro alótropo do oxigênio, é o ozônio (O_3), forma-se na estratosfera pelo efeito da radiação solar sobre as moléculas de O_2. Sua abundância total na atmosfera é equivalente a uma camada que, em temperatura e pressão normais, cobriria a superfície da Terra com uma espessura de 3mm. O ozônio pode ser fabricado no laboratório pela passagem de uma descarga elétrica através do oxigênio. É um gás azul que condensa em -112 ^oC para formar um líquido azul que parece tinta e é explosivo. A molécula de O_3 é angular, de acordo com o modelo RPECV (Teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência), possui um ângulo de 117º e é diamagnética (Figura 3 e 4). Seu cheiro pungente pode ser detectado, com freqüência, nas proximidades de equipamentos elétricos e após a queda de relâmpagos. O ozônio está também presente na neblina úmida, em que ele é produzido pela reação de moléculas de oxigênio com átomos de oxigênio:

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

Os átomos de oxigênio são produzidos pela decomposição fotoquímica de NO_2, um produto de emissão dos motores de automóveis:

$$NO_2 \rightarrow NO + O \text{ (quando se incide radiação UV)}$$

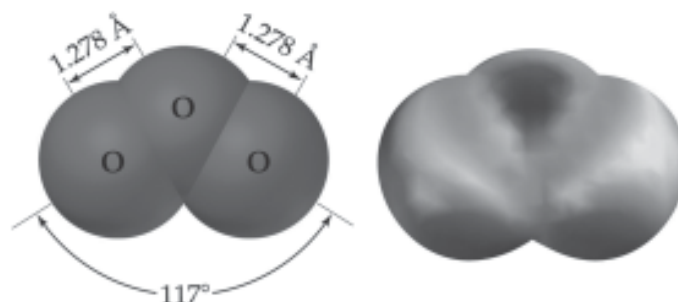



Figura 3: A estrutura molecular (em vermelho) e o diagrama de distribuição eletrônica para o ozônio (O_3) (Fonte: Bibliografia 7).

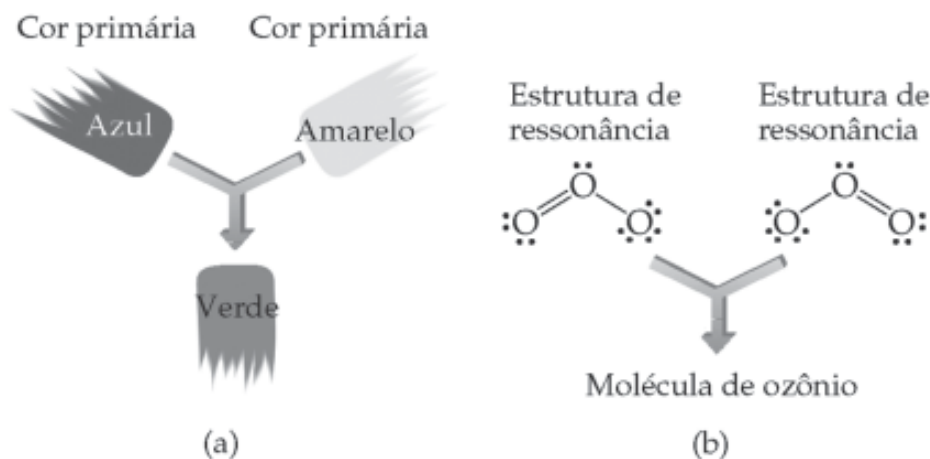



Figura 4: Descrever uma molécula como uma mistura de diferentes estruturas de ressonância é o mesmo que descrever uma cor de tinta como uma mistura de cores primárias. a) a tinta verde é uma mistura de azul e amarelo. Não podemos descrever o verde como uma cor primária. b) A molécula de ozônio é uma mistura de duas estruturas de ressonância. Não podemos descrever a molécula de ozônio como apenas uma estrutura de Lewis (Fonte: Bibliografia 7).

PROPRIEDADES DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2, é um líquido azul pálido, apreciavelmente mais denso do que a água (1,44 $g.mL^{-1}$ em 25 °C), mas é semelhante em outras propriedades físicas (Figura 5). Seu ponto de fusão é -0,4 °C e seu ponto de ebulição de 152 °C. Quimicamente, contudo, o peróxido de hidrogênio e a água são muito diferentes. A presença do segundo átomo de oxigênio faz do H_2O_2 um ácido de Lewis fraco (pK_{a1}= 11,75). O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante mais forte do que a água, que atua em condições ácidas e básicas. Por exemplo, H_2O_2 oxida Fe^{2+} e Mn^{2+} em soluções ácidas ou básicas. Ele pode também atuar como um agente redutor na presença de agentes oxidantes mais poderosos, como os íons permanganato e o cloro (usualmente em meio básico).

O peróxido de hidrogênio é normalmente vendido para uso industrial na forma de uma solução 30% em massa em água. Quando usado como clareador de cabelo (solução 6%), ele atua como oxidante dos pigmentos do cabelo. Soluções 3% de H_2O_2 em água são usadas como antiséptico doméstico moderado. O contato com o sangue catalisa a desproporcionamento em água e gás oxigênio, o que limpa o ferimento.

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

Segundo a teoria de ácido e base de Bronsted-Lowry, a base conjugada de H_2O_2 é o íon peróxido de hidrogênio (HO_2^-), e a base conjugada deste íon é o íon peróxido (O_2^{2-}).

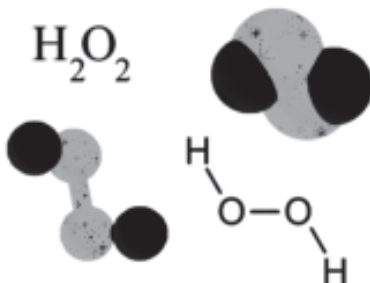



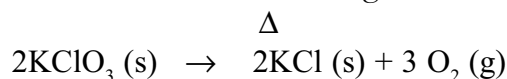
Figura 5: A molécula de peróxido de hidorgênio (H_2O_2) (Fonte: http://image.blingee.com).

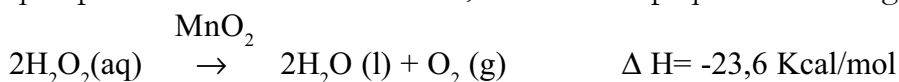
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 1: OXIGÊNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

PARTE 1. Decomposição térmica do permanganato de potássio.
Com uma pinça, segurar em posição vertical em um tubo de ensaio contendo cerca de 0,5 g de permanganato de potássio cristalino e aquecê-lo à chama de um bico de gás. Aproxime da saída do tubo de ensaio um carvão vegetal ou palito de fósforo em brasa e observe.

$$2KMnO_4\ (s) \rightarrow K_2MnO_4(s) + MnO_2(s) + O_2(g)$$

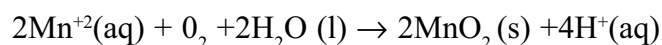
PARTE 2. Decomposição térmica do clorato de potássio
Realizar um procedimento análogo ao da experiência da parte 1, mas em vez de permanganato, usar clorato de potássio (CUIDADO! Impurezas poderão causar explosão). Quando o sal estiver fundido, aproxime da saída do tubo de ensaio um carvão vegetal ou palito de fósforo em brasa e observe. Adicionar, então, pequena quantidade de dióxido de manganês e observar o ocorrido.

$$2KClO_3\ (s) \xrightarrow{\Delta} 2KCl\ (s) + 3\ O_2\ (g)$$

PARTE 3. Decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio
Adicionar, através de um funil de adição e lentamente, cerca de 40 mL de peróxido de hidrogênio 10% a um erlenmeyer, contendo 3-4 g de MnO_2. de maneira a obter produção constante de oxigênio.
Por deslocamento de água, recolher o oxigênio que se desprende em três frascos que após cheios devem ser vedados, restando um pequeno selo de água.

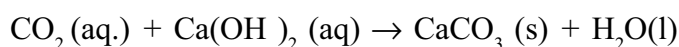
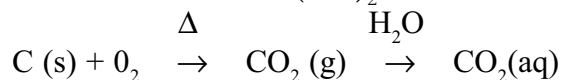
$$2H_2O_2(aq) \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O\ (l) + O_2\ (g) \qquad \Delta H = -23{,}6\ Kcal/mol$$

ATENÇÃO! O recolhimento do gás só deve ser efetuado depois de alguns minutos após o início da liberação do mesmo, permitindo-se assim, expulsar o ar existente dentro do sistema.

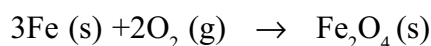
PROPRIEDADES

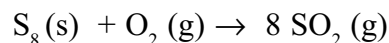
PARTE A. Oxidação do Mn^{2+}
Passar lentamente uma corrente de oxigênio através de um tubo de ensaio contendo uma solução 1mol/L de Mn^{2+}. Observar a variação de coloração da solução. Testar o pH da solução com metilorange e/ou fenolftaleína.

$$2Mn^{+2}(aq) + 0_2 + 2H_2O\ (l) \rightarrow 2MnO_2\ (s) + 4H^+(aq)$$

PARTE B. Preparação de CO_2
Acender um pequeno pedaço de carvão, seguro por uma pinça metálica, e colocá-lo no interior de um dos frascos com oxigênio. Observar que o carvão em brasa se "reacende". Após algum tempo de queima vedar o frasco e adicionar 2-3 mL de $Ca(OH)_2$. Observe e anote.

$$C\ (s) + 0_2 \xrightarrow{\Delta} CO_2\ (g) \xrightarrow{H_2O} CO_2(aq)$$

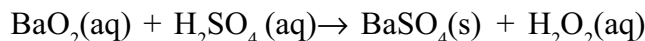
$$CO_2\ (aq.) + Ca(OH\ )_2\ (aq) \rightarrow CaCO_3\ (s) + H_2O(l)$$

PARTE C. Preparação de Fe_30_4
Aquecer ao rubro, na chama do bico de Bunsen com o auxílio de uma pinça metálica, um pouco de lã de aço e, em seguida, colocá-la no frasco de oxigênio, mantendo-a segura. Vedar o frasco, agitar e testar o pH da solução com metilorange e/ou fenolftaleina.

$$3Fe\ (s) + 2O_2\ (g) \rightarrow Fe_2O_4\ (s)$$

PARTE D. Preparação de SO_2
Proceder como na experiência anterior usando, porém, enxofre em uma espátula. Observar a cor da chama e testar o pH.

$$S_8\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 8\ SO_2\ (g)$$

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 2: PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

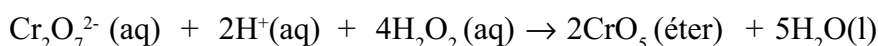
1. PREPARAÇÃO:
Adicionar, em um béquer, cerca de 1 g de peróxido de bário, BaO_2, a 20 mL de água bem gelada. Misturar bem e neutralizar com H_2SO_4 1 mol/L,

gota a gota. Controlando com papel indicador. Filtrar a solução de H_2O_2 obtida, guardando-a em banho de gelo.

$$BaO_2(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(aq)$$

2. IDENTIFICAÇÃO:

Num tubo de ensaio, adicionar 2-4 gotas de H_2S0_4 3 mol/L a 1 mL da solução peróxido de hidrogênio recém preparada. Em seguida, adicionar cerca de 1 mL de éter etílico (e introduzir 5 gotas de uma solução de dicromato de potássio 0,1 mol/L. Misturar e observar.

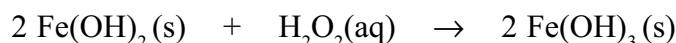
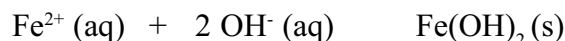
$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 2H^+(aq) + 4H_2O_2(aq) \rightarrow 2CrO_5(\text{éter}) + 5H_2O(l)$$

$$4CrO_5(\text{éter}) + 12\,H^+(aq) \rightarrow 4Cr^{+3}(aq) + 7O_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

PROPRIEDADES OXIDANTES:

1. Oxidação de Fe^{2+}

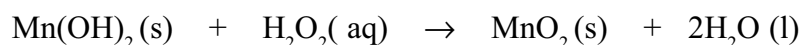
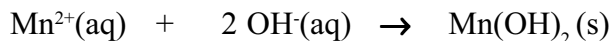
A 1 mL de solução de íon Fe^{2+} 0,1 mol/L, adicionar 1 mL de H_2O_2, anteriormente preparado e 2-3 gotas de NaOH 6 mol/L. Observe e anote.

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \quad Fe(OH)_2(s)$$

$$2\,Fe(OH)_2(s) + H_2O_2(aq) \rightarrow 2\,Fe(OH)_3(s)$$

2. Oxidação de Mn^{+2}

A 1 mL de solução de íon $Mn^{2\sim}$ 0,1 mol/L e 2-3 gotas de NaOH 6 mol/L, adicionar 1 mL de H_2O_2 anteriormente preparado. Observar.

$$Mn^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow Mn(OH)_2(s)$$

$$Mn(OH)_2(s) + H_2O_2(aq) \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$$

cor castanha

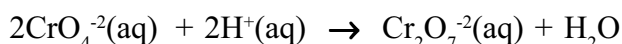
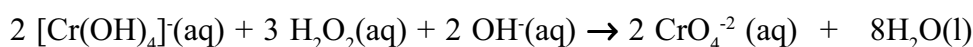
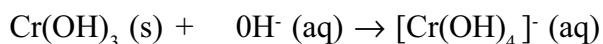
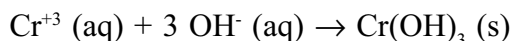
3. Oxidação de Cr^{+3}

A uma solução de Cr^{+3} 0,1 mol/L, em um tubo de ensaio, adicionar NaOH 6 mol/L gota a gota, até dissolução de um precipitado por ventura formado. Juntar então 1 mL de H_2O_2 comercial (10 volumes), aquecer ligeiramente e observar a coloração da solução. Acidular esta, então, com H_2S0_4 3 mol/L e verificar as transformações ocorridas.

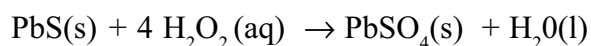
$$Cr^{+3}(aq) + 3\,OH^-(aq) \rightarrow Cr(OH)_3(s)$$

$$Cr(OH)_3(s) + 0H^-(aq) \rightarrow [Cr(OH)_4]^-(aq)$$

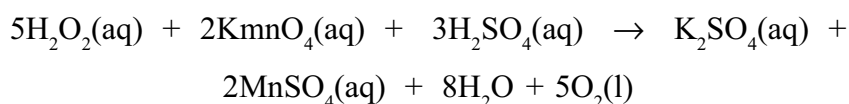
$$2\,[Cr(OH)_4]^-(aq) + 3\,H_2O_2(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightarrow 2\,CrO_4^{-2}(aq) + 8H_2O(l)$$

$$2CrO_4^{-2}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow Cr_2O_7^{-2}(aq) + H_2O$$

cor amarela cor laranja

4. Oxidação de S^{2-}
Impregnar um pedaço de papel de filtro com uma gota de solução de nitrato dc chumbo (0,1 mol/L) e uma gota de sulfeto de sódio (0,1 mol/L). Forma-se uma mancha negra de sulfeto de chumbo (PbS). Sobre esta mancha colocar 1 gota de H_2O_2 comercial (10 volumes). Observe e anote.

$$PbS(s) + 4\ H_2O_2\ (aq) \rightarrow PbSO_4(s) + H_20(l)$$

cor preta   cor branca

Propriedades redutoras – redução de permanganato
A 1 mL de água destilada, num tubo de ensaio, adicionar 2-3 gotas de $KMnO_4$ 0,1 mol/L, mais 2-3 gotas de H_2S0_4 3 mol/L e 2-3 gotas de H_20_2 (10 volumes) e observe as modificações ocorridas. Aquecer se necessário.

$$5H_2O_2(aq) + 2KmnO_4(aq) + 3H_2SO_4(aq) \rightarrow K_2SO_4(aq) + 2MnSO_4(aq) + 8H_2O + 5O_2(l)$$

OBSERVAÇÃO: Apos as atividades experimentais responda as perguntas da auto-avaliação.

CONCLUSÃO

Os elementos do grupo do nitrogênio e do grupo do carbono são caracterizados pela grande variedade das propriedades, que pode ser explicada pela análise de suas estruturas atômicas. As configurações eletrônicas são tais que faltam poucos elétrons para preencher a camada de valência e atingir a configuração de um gás nobre. Além disso, esses dois grupos são marcados pela ampla diversidade de elementos que podem ser classificados como **ametais** (elementos da cabeça dos grupos), **metalóides** (As, Se, Te e Po) e o bismuto como **metal**.

Além de suas propriedades físicas distintas, o nitrogênio e o oxigênio são quimicamente diferentes dos outros membros dos grupos. Em primeiro lugar, eles estão entre os elementos mais eletronegativos da tabela periódica e são significativamente mais eletronegativos do que seus congêneres.

RESUMO

Os membros do grupo do nitrogênio algumas vezes são referidos no coletivo como os **pnictídeos** e os elementos do grupo do oxigênio, são chamados de **calcogênios.** O nome tem origem no termo grego para bronze e refere-se à associação do enxofre e seus congêneres com o cobre. O elemento ametal oxigênio é o elemento mais eletronegativo dos grupos 15 e 16 e, junto com o nitrogênio, ele é o único gás. Os membros mais pesados dos grupos, o telúrio e o bismuto, são **metalóides**.

A variedade substancial nas propriedades físicas e químicas dos elementos nos grupos do nitrogênio e do oxigênio se reflete na ampla gama de estratégias para a sua obtenção a partir de suas fontes naturais. Os principais elementos do grupo 16 são o oxigênio e o enxofre, encontrado na forma natural. O oxigênio possui dois alótropos, o dioxigênio e o ozônio.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Discuta as equações das reações envolvidas nos experimentos.
2. Explique a formação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2).
3. Cite alguns exemplos de processos catalíticos que utilizam peróxido de hidrogênio.
4. Quais as principais diferenças nas propriedades químicas da H_2O e H_2O_2?
5. Cite mais alguns compostos formados com os elementos dos grupos 15 e 16. Especifique suas aplicaçõees.

PRÓXIMA AULA

Fundamentos de ligação metálica e a Teoria do Orbital Molecular (Teoria das Bandas).

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H. L. C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BRADY, J.; HUMISTON, G. E. **Química Geral.** v. I. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.
BROWN, T. L. et al. **Química, a ciência central.** 9 ed. Editora Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2005.